This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büre

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4:

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 89/10423

C23C 4/12, F16C 33/14

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. November 1989 (02.11.89)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE89/00220

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. April 1989 (13.04.89)

(30) Prioritätsdaten:

P 38 13 804.2

23. April 1988 (23.04.88)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GLY-CO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS GMBH [DE/DE]; Stielstraße 1, D-6200 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (mar für US): ENGEL, Ulrich [DE/DE]; Breslauer Str. 2a, D-6208 Bad Schwalbach (DE). WEGNER, Karl-Heinz [DE/DE]; Hamsterweg 10, D-6208 Bad Schwalbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JL (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), IV. sches Patent), US.

Veröffentlicht

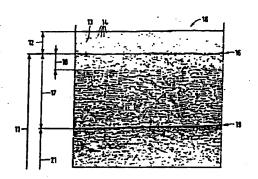
Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelasse-nen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderun-

gen eintreffen.

(54) Title: LAMINAR MATERIAL OR WORKPIECE AND PROCESS FOR PRODUCING THEN

(54) Bezeichnung: SCHICHTWERKSTOFF ODER SCHICHTWERKSTÜCK UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTEL-LUNG



(57) Abstract

In a laminar material or workpiece comprising a functional layer applied to a surface of a solid support layer and composed of mutually insoluble components which normally form a heterogenous structure, a fine dispersion of the undissolved components in a matrix of the functional layer is obtained by forming a powder, a powder agglomerate or a pre-dispersed powder from the components of the functional layer by air plasma injection and by applying it to the support layer. The support layer also comprises a partial layer to be coated having a heterogeneous or crystalline structure, for example a lead/bronze layer or lead/ tin/bronze layer. A restricted surface region of this partial layer is continously melted to a given depth, for example 20 to 200 µm, by the action of a plasma flame while the functional layer is formed from the finely powdered material over and around this melt. The surface regions of the partial layer and the functional layer are then immediately cooled at a rapid cooling rate and solidified to form dispersed or finely dispersed layers. An adhesive layer can also be applied between the partial layer and the functional layer, preferably by air plasma jet, in order to achieve the desired structural transformation in the surface regions of the support laver.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück mit einer auf der einen Oberfläche einer festen Trägerschicht angebrachten Funktionsschicht aus nicht ineinander löslichen, also normalerweise ein heterogenes Gefüge ausgebildeten Bestandteilen wird eine feindisperse Verteilung der nicht gelösten Bestandteile in einer Matrix der Funktionsschicht geschaffen, indem die Funktionsschicht bildenden Bestandteile als ein feines Werkstoffpulver in Form eines Pulvergemenges oder Pulveragglomerates oder vordispergierten Pulvers durch Luftplasmaspritzen gebildet und auf der Trägerschicht angebracht wird. Dabei enthält die Trägerschicht selbst eine zu beschichtende Teilschicht mit heterogener Struktur oder kristalliner Struktur, beispielsweise eine Bleibronze-Schicht oder Bleizinnbronze-Schicht. Diese Teilschicht wird in einer Oberflächenregion durch die Wirkung der Plasmaflamme in einem eng begrenzten Bereich auf eine gewisse Tiefe, beispielsweise 20 bis 200µm fortlaufend aufgeschmolzen, während die Funktionsschicht aus feinem Werkstoffpulver über diesem Schmelzebad und in der Umgebung dieses Schmelzebades aufgebaut wird. Durch ein sofort anschließendes Kühlen mit hoher Kühlrate werden die Oberflächenregionen der Teilschicht und die Funktionsschicht in disperser bis fein disperser Form eingefroren. Ggf. kann zwischen der Teilschicht und der Funktionsschicht noch eine Haftvermittlerschicht angebracht werden, vorzugsweise durch Luftplasmaspritzen, um dabei die gewünschte Strukturumwandlung in der Oberflächenregion der Trägerschicht hervorzurufen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | • | |
|--|--|--|--|--|--|
| AT AU BB BC BG BI BR CF CG CH DE DE | Österreich Australien Barbados Belgien Bulgarien Benin Russilien Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Kamerun Deutschland, Bundesrepublik Dänemark | FR GA GB HU IT JP KR LI LL LU MC MC MC ML | Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Ungarn Italien Japan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar Mali | MR MW NL NO RO SD SE SN SU TD TG US | Mauritanien Malawi Malawi Niederlande Norwegen Rumänien Sudan Schweden Senegal Soviet Union Tschad Togo Vereinigte Staaten von Amerika |

WO 89/10423 PCT/DE89/00220

- 1 -

Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück und Verfahsen zu seiner Herstellung

5

10

15

20

25

30

 $\overline{}$

Die Erfindung betrifft einen Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstücke mit einer an der einen Oberfläche einer festen Trägerschicht angebrachten Funkticnsschicht, insbesondere Gleitschicht, beispielsweise als feste Dispersionsschicht, mit einer Matrix mit mindestens einem aufschmelzbaren Bestandteil und Dispersionselementen, die zumindest in festem Zustand im Werkstoff der Matrix unlöslich oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslich sind oder aus einem anderen für tribologische Zwecke anwendbaren Gemisch von nicht oder nur in geringerer als vorhandener Menge ineinanderlöslichen Bestandteilen. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Schichtwerkstoffe und Schichtwerkstücke.

Alle bisher bekannten Schichtwerkstoffe und Schichtwerkstücke dieser Art weisen eine relativ grobe Struktur der als feste Dispersionsschicht ausgebildeten Funktionsschicht auf. Diese grobe Struktur hat daher insbesondere bei Einsatz solcher Schichtwerkstoffe und Schichtwerkstücke für tribologische Zwecke erhebliche Nachteile und Mängel. Insbesondere ist bei diesen bekannten Schichtwerkstoffen und Schichtwerkstücken die Bindung der Funktionsschicht an die Trägerschicht problematisch. Es ist zwar aus DE-OS 26 56 203 bekannt, einen für tribologische Zwecke einsetzbaren Schichtwerkstoff dadurch zu bilden, daß eine zur Entmischung neigende Dispersionslegierung, insbesondere AlSn-Dispersionslegierung, auf einem durch ein Sintergerüst gebildeten Rauhgrund thermokinetisch aufgebracht wird. Wenn - wie bei dieser Vorveröffentlichung beabsichtigt – ein Ineinandergreifen von Sintergerüst und Dispersionslegierung unter teilweisem Verschweißen hervorgerufen werden soll, ist es erforderlich, das Sintergerüst relativ dick auszubilden, was bei Ausbildung der Funktionsschicht mit geringer Dicke nicht in Betracht kommen kann.

10

15

20

25

30

Insgesamt wird jedoch die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit solcher bekannter AlSn-Zweischicht-Verbundgleitlager aufgrund der vorliegenden Erfahrung ausgezeichnet beurteilt, wobei die Dauerfestigkeit jedoch nicht für alle Einzelfälle ausreicht.

Man hat diesen Sachverhalt Rechnung getragen, indem man Dreischichtlager mit gesputterten (Kathodenzerstäubung) AlSngleitschichten entwickelt hat. Die mit diesem Verfahren erzeugten Schichten weisen eine extrem feine Sn-Verteilung und eine hohe Festigkeit auf. Bei diesen bekannten Gleitlagern mit gesputterter AlSn-Gleitschicht für die hohe Belastbarkeit eines Stahl-Bleibronzelagers mit der Verschleißund Korrosionsbeständigkeit von AlSn-Legierungen zwar vorteilhaft verbunden, so daß sich derartige Gleitlager im Einsatz gut bewähren. Jedoch sind die Herstellungskosten sehr hoch.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, einen neuartigen Aufbau für Schichtwerkstoff und Schichtwerkstücke, insbesondere Gleitlager, zur Verfügung zu stellen, mit welchem die vorteilhafte Vereinigung von hoher Belastbarkeit mit hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit ebenfalls erreicht wird, wobei jedoch dieser neue Verbundwerkstoff bzw. diese neuartigen Verbundwerkstücke sehr viel kostengünstiger herstellbar sein sollen als Schichtwerkstoff bzw. Schichtwerkstücke mit gesputterter Funktionsschicht, so daß sich Schichtwerkstoff bzw. Schichtwerkstücke mit derartig hoch qualifizierten Eigenschaften auch kostengünstig in Großserienproduktion herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird bei dem erfindungsgemäßen Schichtwerkstoff bzw. den erfindungsgemäßen Schichtwerkstücken dadurch gelöst, daß die durch Luftplasmaspritzen aus feinem, die aufschmelzbaren Matrixbestandteile und die im Matrixwerkstoff nicht oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslichen

10

15

20

25

30

Dispersionsbestandteile enthaltenden Pulver gebildete Funktionsschicht als feste Dispersinsschicht mit einer Matrix ausgebildet ist, in der die Dispersionselemente als feindispers verteilte Teilchen aus nicht in dem Matrixwerkstoff gelösten Bestandteilen verteilt sind, und diese Funktionsschicht direkt oder über eine dünne Haftvermittlerschicht auf der Oberfläche der Trägerschicht gebunden ist, wobei die Trägerschicht im Grenzbereich zur Funktionsschicht auf einer geringen Dicke von etwa 25 µm bis etwa 300 µm mit einem verfeinerten Gefüge ausgebildet ist.

Durch die Erfindung wird einerseits eine feindisperse Verteilung der Dispersionselemente innerhalb der Matrix der Funktionsschicht erzielt, so daß die so ausgebildete Funktionsschicht in ihren Eigenschaften, insbesondere bezüglich ihrer Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit den gesputterten Gleitschichten nahekommt. Andererseits wird wesentlich verbesserte Bindung der Funktionsschicht an die Trägerschicht bzw. eine evtl. zwischen Trägerschicht und Funktionsschicht vorgesehene Haftvermittlerschicht erreicht. Die durch Aufschmelzen und rasches Abkühlen hervorgerufene Strukturumwandlung in einer Oberflächenregion der Trägerschicht hat den weiteren besondere Vorteil zur Folge, daß durch eine solche Gefügeverfeinung die Dauerfestigkeit des Grundwerkstoffes gesteigert und damit die Stützwirkung für die Funktionsschicht verbessert wird. Nach Verschleiß der Funktionsschicht bzw. Gleitschicht wird wegen des feineren Gefüges noch immer eine verminderte Korrosionsanfälligkeit an der freien Oberfläche der Trägerschicht erreicht. Außerdem bietet auch die Trägerschicht an ihrer Oberflächenregion mit verfeintem Gefüge erheblich verbesserte Gleiteigenschaften bzw. Notlaufeigenschafte als sie mit einer Trägerschicht mit dem anfänglichen Gefüge erreichbar wären.

10

15

20

25

30

35

2

In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung besteht die Trägerschicht aus Metall und enthält Bestandteile, die im Metall der Trägerschicht unlöslich oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslich sind, wobei diese Bestandteile im Grenzbereich zur Funktionsschicht in wesentlich feinerer Verteilung in das Metall der Trägerschicht eingelagert sind als im übrigen Teil der Trägerschicht. Insbesondere ist bei solcher bevorzugter Ausführungsform der Erfindung die Trägerschicht aus Dispersionslegierung mit metallischer Matrix und eingelagerten aufschmelzbaren Dispersionsbestandteile im Grenzbereich der Trägerschicht zur Funktionsschicht in feindisperser Verteilung in die Matrix der Dispersionslegierung eingefroren sind. Die Trägerschicht kann dabei speziell aus aufgegossener oder aufgesinterter Bleibronze mit Bleigehalt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.-% und 30 Gew.-%, bestehen. Bisher lassen sich Bleibronzen nur bis ca. 25 Gew.-% Bleianteil gießplattieren. Auf`pulvermetallurgischem Wege und Sintern sind Bleibronze-Verbundwerkstoffe mit über 30% Gewichtsanteil Blei herstellbar. Durch die Erfindung können sowohl bei gießplattierten als auch bei aufgesinterten Bleibronzeschichten wesentlich verbesserte Gleiteigenschaften bzw. Notlaufeigenschaften in dem der Gleitschicht zugewandten Oberflächenbereich eingestellt werden, indem zusammen mit dem Aufbringen der Gleitschicht eine Feinung des Gefüges in der Oberflächenregion der Trägerschicht vorgenommen wird.

Im Rahmen der Erfindung kann Funktionsschicht als Dispersionsschicht ausgebildet sein, deren Matrix mindestens einen der
folgenden metallischen Bestandteile:
Aluminium, Kupfer, Zink
und deren Dispersionselemente mindestens einen der folgenden
Bestandteile aufweisen:
Blei, Zinn, Indium, Wismut, Molybdän, Molybdändisulfid (vor-

zugsweise in Form von mit Metall umhüllten Teilchen), Bornitrid, Kohlenstoff (insbesondere in Form von mit Metall wie Nickel, Aluminium, Kupfer umhüllten Graphitteilchen), für tribologische

5

Zwecke anwendbaren Kunststoff, wie Polyester, PTFE, PEK, PEEK. Überraschender Weise läßt sich bei den durch Auswahl aus den obigen Stoffgruppen zusammenstellenden Stoff-kombinationen eine sehr fein disperse Verteilung der Dispersions-elemente hin bis zu hohen Konzentrationen erreichen. Gleichzeitig läßt sich eine gewünschte Gleitschichthärte zwischen 60 HV und 80 HV einstellen, wenn die Abkühlrate in der durch Plasmaspritzen aufgebrachten Funktionsschicht zwischen 10 K/s und 10 K/s eingestellt wird. Die erforderliche Abkühlungsrate läßt sich durch geeignete Abstimmung der Pulverfraktion, des Massestromes von Pulver und Prozeßgas, der Prozeßgasmischung, der Spritzzyklenfolge und der Funktionsschcihtdicke auf die Dicke und dem Werkstoffaubau des Substratträgers gezielt einstellen.

Um die Haftung der Funktionsschicht zu verbessern, kann 15 zwischen der Trägerschicht und der Funktionsschicht eine dünne Haftvermittlerschicht vorgesehen sein, die metallische Bestandteile enthält, die untereinander und/oder mit metallischen Bestandteilen der Trägerschicht und/oder metallischen Bestandteilen der funktionsschicht exotherm reagieren. Hierzu kommt 20 beispielsweise in Betracht, daß die Haftvermittlerschicht einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält: Molybdan, Nickel/Aluminium-Legierung, Nickel/Aluminid, Nickel/Chrom-Legierung, Nickel/Kupfer-Legierung, Reinaluminium, Aluminiumlegierung wie beispielsweise AlSi8. Die Haftver-25 mittlerschicht kann dabei als geschlossene Schicht durch Luftplasmaspritzen auf die die funktionsschicht aufnehmende Seite der Trägerschicht aufgebracht sein. Es ist auch denkbar, daß die Haftvermittlerschicht in Art eines Rauhgrundes als 30 einfache Lage oder wenige Lagen von feinen Teilchen auf die die Funktionsschicht aufnehmende Seite der Trägerschicht aufgesintert ist.

10

15

20

25

30

Bevorzugt ist die Erfindung für die Herstellung tribologischer Elemente anzuwenden. Dabei kann die Trägerschicht in Art der Mittelschicht eines Dreischichtgleitlagers an ihrer einen Seite auf einem Substrat, beispielsweise einem Stahlrücken angebracht sein, und an ihrer anderen Seite die in Art einer Gleitschicht oder Einlaufschicht ausgebildete Funktionsschicht tragen. Als besonders vorteilhafte Einsatzmöglichkeit kommt dabei in Betracht, daß der in Art einer Mittelschicht ausgebildete Teil der Trägerschicht aus Bleibronze, Bleizinnbronze oder Zinnbronze und die als Gleitschicht oder einlaufschicht ausgebildete Funktionsschicht aus Dispersionslegierung auf Aluminium/Blei-Grundlage oder Aluminium/Zinn-Grundlage bestehen, wobei die Funktionsschicht eine Dicke zwischen etwa 10 µm und 100 µm, vorzugsweise zwischen 15 µm und 50 µm, aufweist.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtwerkstoffes bzw. der erfindungsgemäßen Schichtwerkstücke ist von einem Verfahren auszugehen, bei dem die Funktionsschicht aus metallischer Dispersionslegierung oder mit anderer für logische Zwecke anwendbarer Struktur durch Luftplasmaspritzen aus feinem Werkstoffpulver gebildet wird. Ein aus DE-OS 26 56 203 bereits bekanntes Verfahren dieser Art läßt sich jedoch nicht für die Herstellung erfindungsgemäßer Werkstoffe oder Werkstücke anwenden, insbesondere dann nicht, wenn die Trägerschicht selbst eine heterogene Struktur, beispielsweise in Art einer Dispersionslegierungsschicht aufweist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird daher die Funktionsschicht als Dispersionslegierung oder mit anderer für tribologische Zwecke anwendbarer Struktur im Luftplasmaspritzen direkt auf die Oberfläche der Trägerschicht oder auf eine vorher gebildete dünne Haftvermittlerschicht aufgetragen, wobei während des Plasmaspritzens der Abstand der

10

15

20

25

30

35

7

Plasmaflamme von der zu belegenden Oberfläche in Abstimmung mit der verfügbaren Anlagen-Leistung und der Art des jeweils verarbeiteten Werkstoffpulvers derart eingestellt und aufrecht erhalten wird, daß das Metall der Trägerschicht in deren Oberflächenbereich auf eine Tiefe zwischen etwa 25 µm und etwa 300 µm durch die Plasmaflamme aufgeschmolzen wird, wobei ein sich unmittelbar an das Plasmaspritzen anschließendes Kühlen mit einer in der Spritzschicht und dem aufgeschmolzenen Bereich der Trägerschicht wirksamen, hohen, im Hinblick auf die Schrumpfeigenschaften der Trägerschicht, der Haftvermittlerschicht und der gebildeten Funktionsschicht sowie deren gegenseitigen Bindungszonen zulässigen Abkühlrate (Abkühlgeschwindigkeit) zwischen 10^2 K/s und 10^5 K/s, vorzugsweise zwischen 10^3 K/s und $5 \cdot 10^4$ K/s vorgenommen wird. Durch die beim Plasmaspritzen der Funktionsschicht angewandte Energie, die ausreicht, auf die Trägerschicht noch in einer dünnen Oberflächenregion aufzuschmelzen, wird eine optimale Bindung zwischen der Trägerschicht und der Funktionsschicht gewährleistet, zumal wenn noch eine dünne Haftvermittlerschicht zwischen der Trägerschicht und der Funktionsschicht vorgesehen wird. Durch das unmittelbar an das Plasmaspritzen anschließende rasche Abkühlen sowohl der aufgeschmolzenen Oberflächenregion der Trägerschicht als auch der gebildeten Funktionsschicht kommt es zu einer feindispersen Verteilung der Dispersionselemente in der Matrix und Einfrieren der Matrix mit den Dispersionselementen in diesem Zustand Außerdem werden die durch exotherme Reaktionen gebildeten chemischen und quasichemischen Verbindungen in der Bindungszone bzw. in den Bindungszonen durch das schnell einsetzende, wirkungsvolle Kühlen gehemmt, so daß ein sehr engmaschiges Netz von Diffusionsbindungsbereichen ausgebildet wird.

Die Funktionsschicht kann im Rahmen der Erfindung durch Luftplasmaspritzen aus einem Pulvergemenge gebildet werden, das die aufschmelzbaren Matrixbestandteile und die in der Matrix zu verteilende, in deren Werkstoff unlöslichen oder nur in

15

20

25

geringerer als vorhandener Menge löslichen Bestandteile enthält. Man kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch stattdessen oder zusätzlich die Funktionsschicht durch Luftplasmaspritzen aus mit oder ohne organische Binder agglomeriertem Pulver (Mikropellets) bilden, wobei auch dieses agglomerierte Pulver die aufschmelzbaren Matrixbestandteile und die in der Matrix zu verteilenden, in deren Werkstoff unlöslichen oder in geringerer als vorhandener Menge löslichen Bestandteile enthalten soll. Das benutzte Pulvergemenge oder Pulveraggregat kann Pulverteilchen mit Umhüllung durch zusätzliche Stoffe enthalten. Solche Umhüllung kann beispielsweise mittels Kleber auf den Pulverteilchen angebracht sein. Das zu verarbeitende Pulver kann an einer einzigen Stelle der Plasmaflamme zugeführt werden. Es ist aber auch möglich, unterschiedliche Pulver gleichzeitig zu verarbeiten und ggf. an getrennten Stellen der Plasmaflamme zuzuführen.

Zusätzlich zu den in der Matrix zu verteilenden Dispersionselementen können auch noch Hartteilchen mit Größe zwischen
etwa 10 µm und 200 µm in die Funktionsschicht eingelagert
werden. Diese einzulagernden Haftteilchen werden im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ebenfalls in die Plasmaflamme eingeführt. Es kommen hierzu Hartteilchen in Betracht,
die aus einem oder mehreren der Stoffe aus der Gruppe
TiC, WC, Glasmehl, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ bestehen. Stattdessen
oder zusätzlich kommen auch Hartteilchen auf der Basis von
Laves-Phasen (AB₂), vorzugsweise vom Typ MgCu₂ oder vom
Typ MgZn₂ oder MgNi₂ in Betracht, wobei das Radius-Verhältnis
der A-Atome und B-Atome

 $r_A/r_B = 1,225$

30 beträgt.

10

15

20

25

30

9

Anstatt oder zusätzlich zu dem Einführen von Hartteilchen in die Plasmaflamme können auch in die Funktionsschicht einzulagernde Hartteilchen durch reaktives Plasmaspritzen, d.h. durch Ausführung von chemischen oder quasichemischen Reaktionen während des Plasmaspritzens erzeugt werden. Falls das für die Bildung der Funktionsscheiht eingesetzte Werkstoffpulver Bestandteile enthält, die harte Oxidteilchen und/oder harte Nitridteilchen zu bilden vermögen, können der beim Plasmaspritzen aufrecht erhaltene Massestrom und die Zusammensetzung des Prozeßgases auf einen vorher bestimmten Umfang chemischer Reaktionen oder quasichemischer Reaktionen dieser Bestandteile mit der Umgebungsluft, d.h. dem Luftsauerstoff und/oder Luftstickstoff abgestimmt werden. Es ist aber auch für die Erzeugung von Hartteilchen während des Luftplasmaspritzens bei Einsatz von Werkstoffpulver mit harte chemische Verbindungen oder quasichemischen Verbindungen mit gasförmigen Reaktionsstoffen bildenden Bestandteilen möglich für das Plasmaspritzen der Funktionsschicht dem zur Bildung der Plasmaflamme eingesetzten Prozeßgas solche gasförmige Reaktionsstoffe in vorher festgelegter, auf den beim Plasmaspritzen aufrecht erhaltenen Massestrom abgestimmter Menge zuzumischen.

Die Funktionsschicht kann im Rahmen der Erfindung durch Luftplasmaspritzen aus einem Pulvergemenge gebildet werden, das die aufschmelzbaren Matrixbestandteile aus Dispersionslegierung mit metallischer Matrix aus einem oder mehreren der Metalle: Aluminium, Kupfer, Zink, Silber und Dispersionselementen mindestens eines der folgenden Bestandteile: Blei, Zinn, Indium, Wismut, Nickel, Kupfer, Mangan, Silicium, Kohlenstoff (vorzugsweise in Form von mit Metall wie Nickel, Aluminium, Kupfer umhüllten Graphitteilchen), Molybdändisulfid (vorzugsweise mit Metall umhüllt), Bornitrid, Kunststoff wie Polyester, PTFE, PEK, PEEK, auf eine Eisen enthaltende Trägerschicht, vorzugsweise einer Trägerschicht aus beruhigtem Stahl durch Luftplasmaspritzen aufgebracht werden, wobei das Kühlen mit

10-

15

20

25

30

einer Kühlrate zwischen $10^3\,$ K/s und 5 - $10^4\,$ K/s vorgenommen wird.

Falls eine dünne Haftvermittlerschicht zwischen der Trägerschicht und der Funktionsschicht erwünscht oder erforderlich ist, kann diese in Art eines Rauhgrundes als eine oder wenige Lagen feiner Teilchen auf die durch Luftplasmaspritzen zu beschichtende Oberfläche der Trägerschicht aufgesintert werden. Es ist jedoch nicht erforderlich, eine rauhe Haftvermittlerschicht auszubilden. Es kommen auch in anderer Weise aufgebrachte Haftvermittlerschichten, beispielsweise galvanisch aufgebrachte Haftvermittlerschichten oder auch bevorzugt Haftvermittlerschichten in Betracht, die durch Luftplasmaspritzen auf der mit der Funktionsschicht zu belgenden Oberfläche der Trägerschicht angebracht sind, wobei die Trägerschicht auf geringe Tiefe zwischen 25 µm und 300 µm aufgeschmolzen und dabei eine Kühlung unter Einhaltung einer Kühlrate zwischen 10² K/s und 10⁵ K/s vorgenommen wird.

In allen Fällen kann eine Haftvermittlerschicht aufgebracht werden, die metallische Bestandteile enthält, die untereinander und/oder mit metallischen Bestanteilen der danach aufzubringenden Funktionsschicht exotherm reagieren. Hierzu kommen in Betracht Haftvermittlerschichten aus einem oder mehrere der folgenden Stoffe: Molybdän, Nickel/Aluminium-Legierung, Nickel/Chrom-Legierung, Nickel/Kupfer-Legierung, Reinaluminium, Aluminiumlegierung, wie beispielsweise AlSi8.

Um den gewünschten begrenzten Ablauf exotherme Reaktionen chemischer oder quasichemischer Art und die Ausbildung einer feinen Struktur in der Dispersion der Funktionsscheiht zu beherrschen, empfiehlt es sich, hochwirksame Kühlung während und/oder sofort anschließend an das Beschichten durch Luftplasmaspritzen auszuführen. Dies kann mittels Kühlwalzen

WO 89/10423 PCT/DE89/00220

11

vorgenommen werden, mit denen die Trägerschicht des Schichtwerkstoffes bzw. Schichtwerkstücke in wärmeleitender Berührung gehalten ist. Eine noch stärkere Kühlung läßt sich erreichen, wenn die Trägerschicht an der nicht beschichteten Seite mit flüssigem oder gasförmigem Kühlmedium in Berührung gebracht wird. Zusätzlich kann auch noch gasförmiges Medium auf die frist gebildete Funktionsschicht geführt werden.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schliffbildartige Teilschnittdarstellung einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtwerkstoffs;

Fig. 2 eine schliffbildartige Teilschnittdarstellung einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schichtwerkstoffs;

Fig. 3 die schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 4 das Schema einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im Beispiel der Figur 1 ist der Schichtwerkstoff 10 für die Herstellung von tribologischen Elementen, insbesondere Gleitlagern, vorgesehen. Dementsprechend weist der Schichtwerkstoff 10 eine Trägerschicht 11 aus beruhigtem Stahl auf, die nach der Verarbeitung den Stahlrücken der aus dem Schichtwerkstoff 10 hergestellten Gleitlager bildet. Auf der Trägerschicht 11 ist eine aufgegossene Schicht 17 aus gute Notlaufeigenschaften aufweisendem Gleitlagerwerkstoff, in diesem Beispiel aus Bleizinnbronze mit 10 Gew.-% Bleigehalt, 10 Gew.-% Zinn und Rest Kupfer vorgesehen. Diese Bleibronze-Schicht 17 stellt einen Teil der Trägerschicht für die darauf angebrachte Funktionsschicht 12 dar. Die Funktionsschicht 12 besteht im dargestellten Beispiel aus einer Aluminium/Blei-Dispersionslegierung,

10

5

15

20

30

25

10

7

beispielsweise mit einem Bleigehalt bei 15 Gew.-%.
Dementsprechend weist die Funktionsschicht eine Matrix 13
aus Aluminium und innerhalb dieser Matrix in fein disperser
Verteilung Bleiteilchen 14 auf. Bei diesem Aufbau weist die
Funktionsschicht 12 eine Härte von etwa 50 HV auf.

Unter der Funktionsschicht 12 ist eine Oberflächenregion 18 der Bleizinnbronze-Schicht 17 mit verfeintem Gefüge gebildet. Während der übrige Teil der Bleizinnbronze-Schicht 17 dentritisches Gefüge aufweist, ist in dieser Oberflächenregion 18 eine disperse feine Verteilung von Blei- und Zinnteilchen in einer Kupfermatrix gebildet.

Diese Oberflächenregion 18 ist dadurch gebildet, daß beim Auftragen der Funktionsschicht 12 durch Luftplasmaspritzen die Bleizinnbronze-Schicht an ihrer freien Oberfläche auf eine der Oberflächenregion 18 entsprechende Tiefe, d.h. etwa 15 50μm Tiefe durch die Plasmaflamme in einem sehr kleinen, mit dem relativen Vorschub wandernden Bereich aufgeschmolzen und das dabei gebildete kleine Schmelzebad sofort nach dem Aufbringen der Funktionsschicht 12 in diesem Bereich zusammen mit dem aufgebrachten Teil der Funktionsschicht 12 sehr 20 rasch abgekühlt worden ist. Dadurch wurde die Bleizinnbronze in der Oberflächenregion 18 in feiner disperser Verteilung des Bleis und Zinns in der Kupfermatrix eingefroren. Ebenso wurdendie Bleiteilchen in der Matrix 13 der Funktionsschicht 12 in feindisperser Form eingefroren, bevor das Blei zu 25 größeren Bleiteilchen koagulieren konnte.

In der Bildungszone 16 zwischen der Oberflächenregion 18 und der Funktionsschicht 12 ist eine Mischdispersion von Alu- *minium, Blei, Zinn und Kupfer vorhanden, weil bei dem Luft-plasmaspritzen Teilchen des die Bestandteile der Funktions- *schicht 12 enthaltenden feinen Werkstoffpulvers in das in der Oberflächenregion der Bleizinnbronze-Schicht 17 gebildete

10

15

20

örtliche Schmelzebad mit kinetischer Energie eingebracht werden. Es ergibt sich hieraus eine besonders wirksame, dauerhafte Bindung der Funktionsschicht 12 auf der Oberflächenregion 18 der Bleizinnbronze-Schicht 17. In der zweiten Bindungszone 19, die innerhalb der Trägerschicht zwischen dem Stahl und der Bleizinnbronze-Schicht 17 liegt, besteht eine beim Aufgießen der Bleizinnbronze-Schicht 17 auf den Stahlrücken erzeugte Diffusionsbindung. Im Interesse der Erzeugung ideser Diffusionsbindung war bei Herstellung des Stahl/Bleizinnbronze-Verbundes ausreichendes Erhitzen des Stahles und eine entsprechend langsames Abkühlen in Kauf zu nehmen, obwohl hierdurch in der Bleizinnbronze-Schicht 17 das in Figur 1 ersichtliche dentritische Gefüge entstanden ist. Durch die nachträgliche Ausbildung der Oberflächenregion 18 mit disperser Verteilung von Blei und Zinn in der Kupfermatrix, sind die Nachteile des dentritischen Gefüges im übrigen Teil der Bleizinnbronze-Schicht 17 praktisch aufgehoben. Zusätzlich zu verbesserten Gleitlagereigenschaften und zusätzlich zu verbessertem Korrosionsschutz bietet die unmittelbar unter der Funktionsschicht 11 gebildete Oberflächenregion mit disperser Verteilung von Blei und Zinn in der Kupfermatrix auch einen verbesserten Untergrund für die Funktionsschicht mit der oben beschriebenen verbesserten Bindung.

Im Beispiel der Figur 2 handelt es sich ebenfalls um Schichtwerkstoff 10, der für die Herstellung von tribologischen Elementen, insbesondere Gleitlagern, vorgesehen ist. In diesem Beispiel weist der Schichtwerkstoff 10 zwischen seiner durch einen Stahlrücken 21 und eine Bleibronze-Schicht 27 gebi-Ideten Trägerschicht 11 eine Haftvermittlerschicht 22 auf, die in diesem Beispiel aus Nickelkupferlegierung besteht. Sie könnte jedoch auch aus Molybdän, Nickel/Aluminium-Legierung, Nickelaluminit, Nickel/Chrom-Legierung, Reinaluminium

oder einer Aluminiumlegierung mit beispielsweise AlSi8 bestehen. Diese Haftvermittlerschicht 22 ist durch Luftplasmaspritzen auf die freie Oberfläche der Bleibronze-Schicht 27 aufgebracht. Hierbei wurde der Plasmabrenner so eingestellt, daß die Bleibronzeschicht 27 auf eine Tiefe von etwa 50µm örtlich aufgeschmolzen wurde, nämlich gerade an derjenigen Stelle an der die Haftvermittlerschicht 22 gerade erzeugt wurde. Ein wesentlicher Anteil der Teilchen des für die Haftvermittlerschicht 22 benutzten feinen Werkstoffpulvers wurde dabei in das örtliche Schmelzebad in 10 der Oberflächenregion 18 der Bleibronze-Schicht mit kinetischer Energie eingebracht, so daß eine sehr feste Bindung zwischen der Haftvermittlerschicht 22 und der Bleibronze-Schicht 27 hervorgerufen wurde. Die Oberflächenregion der Bleibronze-15 Schicht 27 wurde zusammen mit der aufgebrachten Haftvermittlerschicht 22 sehr rasch abgekühlt, so daß die Bleibronze nicht mehr in das dentritische Gefüge zurückkehren konnte, sondern mit disperser Verteilung der Bleiteilchen in der Kupfermatrix eingefroren wurde.

20 Die Bleibronze-Schicht 27 selbst ist durch Aufgießen auf dem Stahlrücken 21 angebracht und hat wie bei herkömmlichen Aufgießverfahren eine Diffusionsbindung der Kupfer-Kristallite mit dem Stahl.

Auf die Haftvermittlerschicht 22 ist die Funktionsschicht
12 durch Luftplasmaspritzen aufgebracht. Bei diesem Vorgang
war der Plasmabrenner so eingestellt, daß er die Oberfläche
der Haftvermittlerschicht 22 örtlich bis nahe an den Schmelzpunkt der Nickelkupferlegierung heran erhitzte. Es ist
deshalb auch in der Bindungszone 23 zwischen der Haftvermittlerschicht 22 und der Funktionsschicht 12 eine intensive
Duffusionsbindung zwischen der Nickel/Kupfer-Legierung
und dem Aluminium der Matrix 13 der Funktionsschicht 12
gebildet worden.

Im Beispiel der Figur 2 enthält die Funktionsschicht 12 außer den feindispers in der Matrix 13 verteilten Bleiteilchen auch zusätzlich eingelagerte Hartteilchen 15 in Form von Laves-Phasen. Diese Hartteilchen 15 haben eine Größe von etwa 20 bis 30µm und die Form von Whisker. Durch diesen Aufbau konnte die Funktionsschicht auf eine Härte von etwa 75 HV eingestellt werden.

Figur 3 zeigt ein Schema für ein Herstellungsverfahren für den in den Figuren 1 und 2 dargestellten Schichtwerk-10 stoff 10. Nach dieser Verfahrensvariante wird ein Verbundband 30 mit Stahlrücken 21 und aufgegossener Bleizinnbronze-Schicht 17 und der Bleibronze-Schicht 27 über eine Stützrolle 31 an einem Plasmabrenner 32 vorbeigezogen, derart, daß die Stahlrücken 21 über die Stützrolle 31 geführt wirde und die Bleibronze-Schicht 27 bzw. Bleizinnbronze-Schicht 17 dem Plasmabrenner 32 zugewandt ist. In dem dem Plasmabrenner 32 gegenüberliegenden Teil des Verbundbandes 30 wird ein Beschichtungsbereich 33 gebildet, an den sich in der durch den Pfeil 34 angedeuteten Vor-20 schubrichtung des Verbundbandes 30 unmittelbar ein Kühlbereich 35 anschließt. In diesem Kühlbereich 35 wird das Verbundband mit seiner unbeschichteten Seite an einem Kühlkasten 36 vorbeigeführt, in dessen Inneren Strahlen 37 von Kühlgas, beispielsweise Kohlendioxid, evtl. vermischt mit Trockeneis, oder Strahlen von Kühlflüssigkeit, bei-25 spielsweise Wasser oder öl, gegen die nicht beschichtete Oberfläche des Verbundbandes 30 gerichtet sind. Bevorzugt ist die räumliche Anordnung derart getroffen, daß das Stahlband 30 unterhalb des Plasmabrenners 32 horizontal vorbei-30 geführt und dabei an der Oberseite beschichtet wird, während der Kühlkasten 36 der Unterseite des Verbundbandes 30 gegenübergestellt ist. Zur Erhöhung der Kühlwirkung und zum Auffangen von Kühlflüssigkeit ist im dargestellten

. 2

10

15

20

25

30

Beispiel der Kühlkasten an seinem Umfang mit gegen die Unterseite des Verbundbandes 30 vorgezogenen streifenförmigen Umfangswandteilen 38 ausgebildet.

Der Abstand 39 des Plasmabrenners 32 vom Verbundband 30 ist einstellbar und im dargestellten Beispiel derart eingerichtet, daß die dem Plasmabrenner 32 zugewandte Bleibronze-Oberfläche oder Bleizinnbronze-Oberfläche des Verbundbandes 30 durch die Plasmaflamme 45 auf eine Tiefe von etwa 50μm aufgeschmolzen wird. Auf dieses kleine, engbegrenzte Schmelzebad von Bleibronze oder Bleizinnbronze wird der feinteilige, pulverförmige Beschichtungswerkstoff mit kinetischer Energie durch die Plasmaflamme 45 aufgebracht. Durch den Vorschub des Verbundbandes 30 im Sinne des Pfeiles 34 wird auf diese Weise fortlaufend eine Oberflächenregion 18 in der Bleibronzeschicht 17 bzw. Bleizinnbronze-Schicht 27 ausgebildet und nach Verlassen des Beschichtungsbereiches 33 gemeinsam mit der durch Plasmaspritzen aufgebauten Funktionsschicht 12 sehr rasch abgekühlt, so daß in der Oberflächenregion 18 die Neubildung des dentritischen Gefüges der Bleibronze bzw. Bleizinnbronze nicht mehr stattfinden kann, sondern ein Einfrieren in Art einer feinen Dispersion erfolgt. In der frisch aufgebauten Funktionsschicht kommt es durch das rasche Abkühlen nicht mehr zum Koagulieren von ungelösten Bestandteilen, vielmehr werden Bleiteilchen und sonstige ungelöste Teilchen in feindisperser Verteilung in der Matrix der Funktionsschicht eingefroren.

Im Beispiel der Figur 3 ist der Plasmabrenner 32 mit einem Elektrodenteil 50 mit Kathode 51 und einem die Anode bildenden Düsenteil 52 ausgestattet. Zwischen dem Elektrodenteil 50 und dem Düsenteil 52 ist ein Isolierteil 53 eingesetzt, der den Einlaß 54 für das Plasmagas enthält. Der Elektrodenteil 50 und der Düsenteil 52 sind an einen elektrischen

10

15

20

25

30

Hochspannungserzeuger angeschlossen, der einen Hochfrequenz-Hochspannungsgenerator 55 und einen Hochspannungsgleichrichter 56 enthält. Mit der so erzeugten elektrischen Hochspannung wird zwischen der Kathode 51 und dem Düsenteil 52 ein Lichtbogen 40 gezündet, durch den das bei 54 eingeführte Plasmagas hindurchgeführt wird und auf diese Weise die aus dem Düsenteil 52 austretende und auf das zu beschichtende Stahlband 30 gerichtete Plasmaflamme 45 bildet. Innerhalb des Düsenteiles 52 wird bei 41 das für die Bildung der Funktionsschicht 12 vorgesehene, feine Werkstoffpulver eingeführt. Es kann sich hierbei um eine Pulvergemenge handeln oder auch um ein feines Pulveragglomerat, in welchem die für die Bildung der Funktionsschicht vorgesehenen Bestandteile vereinigt sind. Es ist aber auch möglich, der Plasmaflamme unterschiedliche Pulyer zuzuführen und zwar Pulver der einen Art bei 41 und Pulver einer zweiten Art bei 42. Beispielsweise können auch in diese zweite Zuführung 42 die Hartteilchen eingeführt werden, die in die zu bildende Funktionsschicht eingelagert werden sollen.

Wie durch den Einlaß 43 und den Auslaß 44 angedeutet, wird der Plasmabrenner 32 mit Wasser gekühlt.

Die in Figur 4 wiedergegebene Verfahrensvariante sieht praktisch den gleichen Plasmabrenner 32 wie im Beispiel der Figur 3 vor, jedoch unterscheidet sie sich von der Verfahrensvariante gemäß Figur 3 in der Art der benutzten Kühleinrichtungen. Auch im Beispiel der Figur 4 wird ein zu beschichtendes Verbundband im Sinne des Pfeiles 34 in einem Abstand 39 unter dem Plasmabrenner 32 vorbeibewegt, so daß an der Oberseite des Verbundbandes 30 ein dem Plasmabrenner gegenüberliegender Beschichtungsbereich 33 gebildet wird, in welchem das Verbundband 30 an seiner

10

15

20

25

>

zu beschichtenden Oberfläche der Bleibronze-Schicht 27 bzw. Bleizinnbronze-Schicht 17 unter dem Einfluß der Plasmaflamme 45 ist. In diesem Beschichtungsbereich wird die Bleibronze-Schicht 27 bzw. die Bleizinnbronze-Schicht 17 in einer Oberflächenregion 18 von beispielsweise 50um Tiefe durch die Plasmaflamme aufgeschmolzen und zugleich über dem und in der Umgebung des so gebildeten kleinen, eng begrenzten Schmelzebades mit dem feinpulvrigen Beschichtungswerkstoff überschichtet, bis die Funktionsschicht 12 aufgebaut ist. Sobald das Verbundband 30 bei seinem Vorschub im Sinne des Pfeiles 34 den Beschichtungsbereich 33 verläßt, gelangt es in den Kühlbereich 35. Dort wird das beschichtete Verbundband 30 bzw. der so gebildete Schichtwerkstoff 10 unter Benutzung einer Umlenkrolle 57 mit seiner unbeschichteten Stahloberfläche über eine gekühlte Walze 58 gezogen. Diese Kühlwalze 58 kann beispielsweise mit Wasser oder sonstigem Kühlmedium gekühlt sein. Auch mit dieser Kühleinrichtung läßt sich ein intensives Kühlen des durch Luftplasmaspritzen erzeugten Schichtwerkstoffs 10 erreichen, wobei evtl. in der in Figur 3 angedeuteten Verfahrensweise etwas höhere Kühlrate erreichbar ist. In jedem Fall wird aber bei beiden Verfahrensvarianten eine feindisperse Verteilung der in der Matrix ungelösten Bestandteile der Funktionsschicht 12, eine disperse Verteilung von Blei und evtl. Zinn in der Oberflächenregion 18 der Bleibronze-Schicht 27 bzw. Bleizinnbronze-Schicht 17 sowie eine sichere Bindung der Funktionsschicht 12 auf der Oberflächenregion 18 der Bleizinnbronze-Schicht 17 bzw. Bleibronze-Schicht 27 gewährleistet.

Patentansprüche

1) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück mit einer an der einen Oberfläche einer festen Trägerschicht angebrachten Funktionsschicht, insbesondere Gleitschicht, beispielsweise als feste Dispersionsschicht mit einer Matrix mit mindestens einem aufschmelzbaren Bestandteil und Dispersionselementen die zumindest in festem Zustand im Werkstoff der Matrix unlöslich oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslich sind, oder aus einem anderen für tribologische Zwecke anwendbaren Gemenge von nicht oder nur in geringerer als vorhandener Menge ineinander löslichen Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Luftplasmaspritzen aus feinem, die aufschmelzbaren Matrixbestandteile und die im Matrixwerkstoff nicht oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslichen Dispersionsbestandteile enthaltendem Pulver gebildete Funktionsschicht (12) als feste Dispersionsschicht mit einer Matrix (13) ausgebildet ist, in der die Diespersionselemente als fein dispers verteilte Teilchen (14) aus nicht in dem Matrixwerkstoff gelösten Bestandteilen verteilt sind, und diese Funktionsschicht (12)

10

15

20

25

direkt oder über eine dünne Haftvermittlerschicht (22) auf der Oberfläche der Trägerschicht gebunden ist, wobei die Trägerschicht (11) im Grenzbereich (18) zur Funktionsschicht (12) auf einer geringen Dicke von etwa 25 μm bis etwa 300 μm mit einem verfeinerten Gefüge ausgebildet ist.

- 2) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht (11) aus Metall besteht und Bestandteile enthält, die im Metall der Trägerschicht (11) unlöslich oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslich sind und daß diese Bestandteile im Grenzbereich (18) zur Funktionsschicht (12) in wesentlich feinerer Verteilung in das Metall der Trägerschicht eingelagert sind als im übrigen Teil der Trägerschicht (11).
- 3) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus Dispersionslegierung mit metallischer Matrix und eingelagerten aufschmelzbaren Dispersionsbestandteilen gebildet ist, wobei die Dispersionsbestandteile im Grenzbereich (18) der Trägerschicht (11) zur Funktionsschicht (12) in feindisperser Verteilung in die Matrix der Dispersionslegierung eingefroren sind.
- 4) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht (11) aus aufgegossener oder aufgesinterter Bleibronze mit Bleigehalt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.-% und 30 Gew.-%, besteht.
- 5) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (11) als Dispersionsschicht ausgebildet ist, deren Matrix mindestens einen der folgenden

metallischen Bestandteile:
Aluminium, Kupfer, Zink
und deren Dispersionselemente mindestens einen der
folgenden Bestandteile:
Blei, Zinn, Indium, Wismut, Molybdän, Molybdänsulfid
(vorzugsweise mit Metall umhüllt), Bornitrid, Kohlenstoff
(insbesondere in Form von mit Metall wie Nickel,
Aluminium, Kupfer umhüllten Graphitteilchen), für tribologische Zwecke anwendbaren Kunststoff, wie Polyester,
PTFE, PEK, PEEK, aufweisen.

- 6) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (12) auf eine Härte zwischen 40 HV und 120 HV, vorzugsweise zwischen 60 HV und 80 HV, eingestellt ist.
- Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht einen vorher festgelegten Anteil von beim Plasmaspritzen erzeugten chemischen und/oder quasichemischen Verbindungen von in ihr enthaltenen metallischen Bestandteilen, insbesondere Oxiden, wie Aluminiumoxid, aufweist, und zwar solchenchemischen und/oder quasichemischen Verbindungen, die härter als das jeweilige Metall sind.
 - 8) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in die Funktionsschicht (12) Hartteilchen der Größe zwischen etwa 10 μm und 200 μm eingelagert sind, und zwar Hartteilchen aus der Gruppe von TiC, WC, Glasmehl, Si₃N₄, SiC, Al₂O₃ und/oder Hartteilchen auf der Basis von Laves-Phasen (AB₂), vorzugsweise vom Typ MgCu₂ oder vom Typ MgZn₂, MgNi₂, wobei das Radius-Verhältnis der A-Atome und B-Atome

 $r_A/r_B = 1,225$

beträgt.

30

25

- 9) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Trägerschicht (11) und der Funktionsschicht (12) eine dünne Haftvermittlerschicht vorgesehen ist, die metallische Bestandteile enthält, die untereinander und/oder mit metallischen Bestandteilen der Trägerschicht (11) und/oder metallischen Bestandteilen der Funktionsschicht (12) exotherm reagieren.
- 10) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 9,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht
 einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:
 Molybdan, Nickel/Aluminium-Legierung, Nickel-Aluminid,
 Nickel/Chrom-Legierung, Nickel/Kupfer-Legierung, Reinaluminium, Aluminiumlegierung wie beispielsweise AlSi8.
- 15 11) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als geschlossene Schicht durch Luftplasmaspritzen auf die die Funktionsschicht (12) aufnehmende Seite der Trägerschicht (11) aufgebracht ist.
- 20 12) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht in Art eines Rauhgrundes als einfache Lage oder wenige Lagen von feinen Teilchen auf die die Funktionsschicht (12) aufnehmende Seite der Trägerschicht (11) aufgesintert ist.
- 13) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht (11) in Art der Mittelschicht eines Dreischicht-Gleitlagers an ihrer einen Seite auf einem Substrat, beispielsweise einem Stahlrücken (21) angebracht ist und an ihrer anderen Seite die in Art einer Gleitschicht oder Einlaufschicht ausgebildete Funktionsschicht (12) trägt.

PCT/DE89/00220

5

10

15

20

25

30

35

- 14) Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstück nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der in Art einer Mittelschicht ausgebildete Teil (17,27) der Trägerschicht (11) aus Bleibronze, Bleizinnbronze oder Zinnbronze und die als Gleitschicht oder Einlaufschicht ausgebildete Funktionsschicht (12) aus Dispersionslegierung auf Aluminium/Blei-Gründlage oder Aluminium/Zinn-Grundlage bestehen, wobei die Funktionsschicht (12) eine Dicke zwischen etwa 10 μm und 100 μm, vorzugsweise zwischen 15 μm und 50 μm, aufweist.
- 15) Verfahren zum Herstellen von Schichtwerkstoff oder Schichtwerkstücken nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem die Funktionsschicht aus metallischer Dispersionslegierung oder mit anderer für tribologische Zwecke anwendbarer Struktur durch Luftplasmaspritzen aus feinem Werkstoffpulver gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht als Dispersionslegierung oder mit anderer für tribologische Zwecke anwendbarer Struktur in Luftplasmaspritzen direkt auf die Oberfläche der Trägerschicht oder auf eine vorher gebildete dünne Haftvermittlerschicht aufgetragen wird, wobei während des Plasmaspritzens der Abstand der Plasmaflamme von der zu belegenden Oberfläche in Abstimmung mit der verfügbaren Anlage-Leistung und der Art des jeweils verarbeiteten Werkstoffpulvers derart eingestellt und aufrecht erhalten wird, daß das Metall der Trägerschicht in deren Oberflächenbereich auf eine Tiefe zwischen etwa 25 µm und etwa 300 µm durch die Plasmaflamme aufgeschmolzen wird, und daß ein sich unmittelbar an das Plasmaspritzen anschließendes Kühlen mit einer in der Spritzschicht und dem aufgeschmolzenen Bereich der Trägerschicht wirksamen hohèn, im Hinblick auf die Schrumpfeigenschaften der Trägerschicht, der Haftvermittlerschicht und der gebildeten Funktionschicht sowie deren gegenseitigen Bindungszonen

zulässigen Abkühlrate (Abkühlgeschwindigkeit) zwischen

30

- 10^2 K/s und 10^5 K/s, vorzugsweise zwischen 10^3 K/s und $5 \cdot 10^4$ K/s, vorgenommen wird.
- 16) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht durch Luftplasmaspritzen aus einem Pulvergemenge gebildet wird, das die aufschmelzbaren Matrixbestandteile und die in der Matrix zu verteilenden, in deren Werkstoff unlöslichen oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslichen Bestandteile enthält.
- 17) Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Funktionsschicht durch Luftplasmaspritzen aus
 mit oder ohne organische Binder der agglomerierten Pulver
 (Mikropellets) gebildet wird, das die aufschmelzbaren
 Matrixbestandteile und die in deren Werkstoff unlöslichen
 oder nur in geringerer als vorhandener Menge löslichen
 Bestandteile enthält.
 - 18) Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulvergemenge oder Pulveragglomerat mit Umhüllung versehene Pulverteilchen enthält.
- 19) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmaflamme Pulver unterschiedlicher Art ggf. an getrennten Stellen zugeführt werden.
 - 20) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Funktionsschicht aus Dispersionslegierung mit Matrix aus Metall mindestens eines der folgenden Bestandteile: Aluminium, Kupfer, Zink, Silber und Dispersionselementen mindestens eines der folgenden Bestandteile: Blei, Zinn, Indium, Wismut, Nickel, Kupfer, Mangan, Silicium, Kohlenstoff (vorzugsweise in Form von mit Metall wie Nickel, Aluminium, Kupfer umhüllten Graphitteilchen), Molybdändisulfid (vorzugsweise mit Metall

25

umhüllt), Bornitrid, Kunststoff, wie Polyester, PTFE, PEK, PEEK auf eine durch eine Dispersionslegierung, vorzugsweise Bleibronze, Zinnbronze oder Bleizinnbronze gebildete Trägerschicht durch Luftplasmaspritzen aufgebracht wird und dabei das Kühlen mit einer Kühlrate zwischen 10³ K/s und 5 - 10⁴ K/s vorgenommen wird.

- 21) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einsatz von Werkstoffpulver mit harte Oxidteilchen und/oder Nitridteilchen bildenden Bestandteilen für das Plasmaspritzen der Funktionsschicht der beim Plasmaspritzen aufrechterhaltenen Massestrom und Zusammensetzung des Prozeßgases auf einen vorher bestimmten Umfang chemische Reaktion dieser Bestandteile mit der Umgebungsluft abgestimmt werden.
- 15 22) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß bei Einsatz von Werkstoffpulver mit harte chemische Verbindungen mit gasförmigen Reaktionsstoffen bildenden Bestandteilen für das Plasmaspritzen der Funktionsschicht dem zur Beildung der Plasmaflamme eingesetzten Prozeßgas solche gasförmige Reaktionsstoffe in vorher festgelegten, auf den beim Plasmaspritzen aufrechterhaltenen Massestrom abgestimmter Menge zugemischt werden.
 - 23) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß dem zum Plasmaspritzen der Funktionsschicht eingesetzten Werkstoffpulver feine Hartteilchen mit Größe zwischen 10 μm und 100 μm, vorzugsweise zwischen 20 μm und 50 μm, in der für die Funktionsschicht vorgesehenen Menge beigemischt werden.

7

- 24) Verfahren nach Anspruch 23, gekennzeichnet durch den Einsatz von Hartteilchen der Gruppe: TiC, WC, SiC, Glasmehl, S₃N₄, Al₂O₃ als Beimischung zum Werkstoffpulver für das Plasmaspritzen der Funktionsschicht.
- 25) Verfahren nach Anspruch 23, gekennzeichnet durch den Einsatz von Hartteilchen auf der Basis von Laves-Phasen (AB₂), vorzugsweise mit Radius-Verhältnis der A-Atome und B-Atome

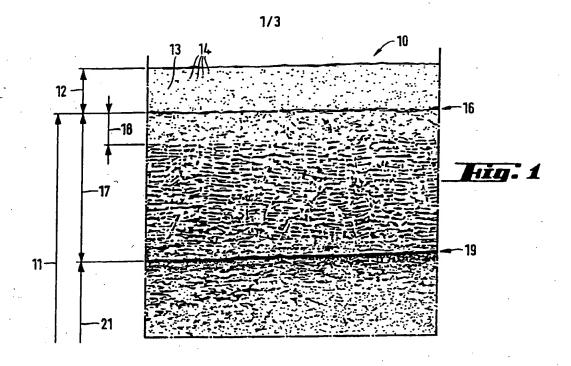
 $r_A/r_B = 1,225$ beispielsweise von Laves-Phasen vom Typ $MgCu_2$ oder vom Typ $MgZn_2$, MgN_2 , als Beimischung zum Werkstoffpulver für das Plasmaspritzen der Funktionsschicht.

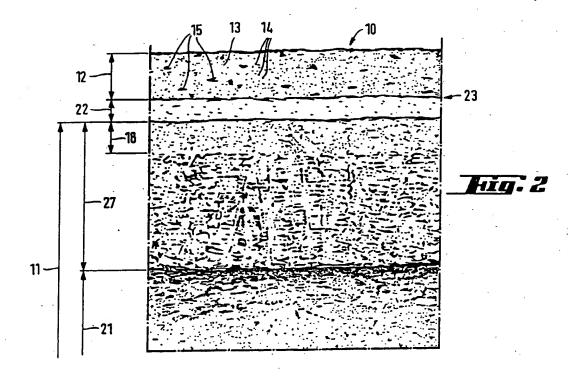
- 15 26) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß eine dünne Haftvermittlerschicht in Art eines Rauhgrundes als eine oder weniger Lagen feiner Teilchen auf die durch Luftplasmaspritzen zu beschichtende Oberfläche der Trägerschicht gesintert wird.
 - 27) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine dünne Haftvermittlerschicht durch Luftplasmaspritzen auf der mit der Funktionsschicht zu belegenden Oberfläche der Trägerschicht angebracht, dabei die Trägerschicht auf geringe Dicke zwischen 25 μm und 300 μm aufgeschmolzen und dabei eine Kühlung unter Einhaltung einer Kühlrate zwischen 10² K/s und 10⁵ K/s vorgenommen wird.
- 28) Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet,
 30 daß eine Haftvermittlerschicht angebracht wird, die
 metallische Bestandteile enthält, die untereinander
 und/oder mit metallischen Bestandteilen der Trägerschicht

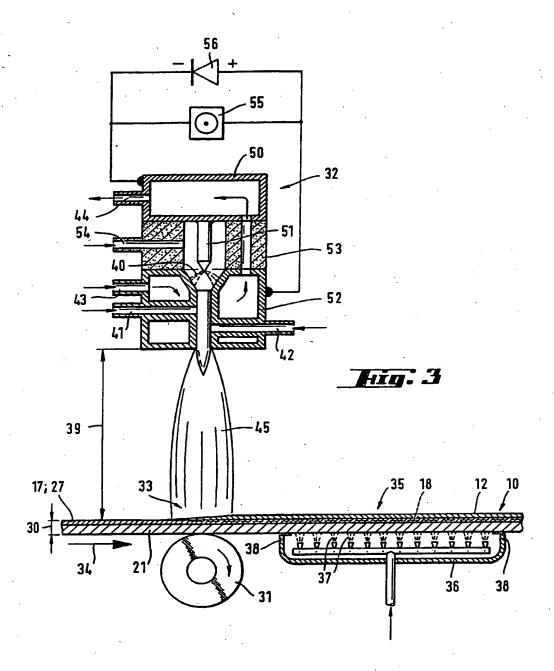
und/oder mit metallischen Bestandteilen der danach aufzubringenden Funktionsscheiht exotherm reagieren.

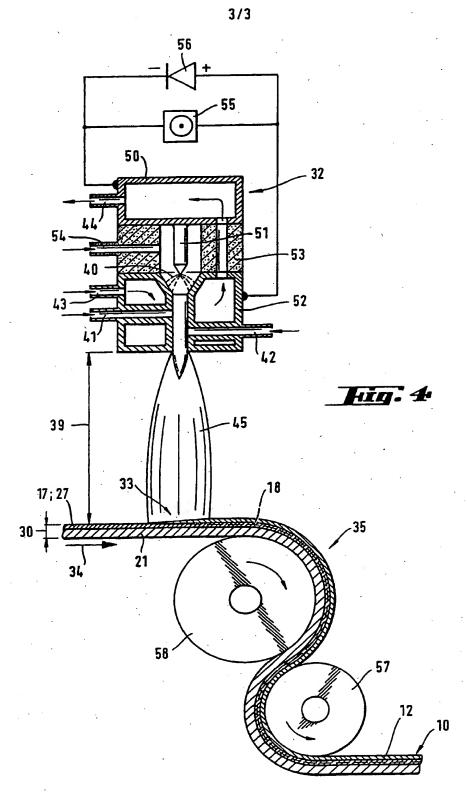
- 29) Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß eine Haftvermittlerschicht aus einem oder mehreren der folgenden Stoffe angebracht wird: Molybdän, Nickel/Aluminium-Legierung, Nickel/Chrom-Legierung, Nickel/Kupfer-Legierung, Reinaluminium, Aluminiumlegierung wie beispielsweise AlSi8.
- 30) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß ein die Trägerschicht aufweisendes Band fortlaufend unter Aufschmelzen der Trägerschicht auf geringe Tiefe von zwischen etwa 10 μm und 300 μm mit der Funktionsschicht durch Luftplasmaspritzen belegt und während dieses Bespritzen in wirksamer wärmeleitender Verbindung mit einer Kühlwalze gehalten wird.
 - 31) Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß ein die Trägerschicht aufweisendes Band fortlaufend durch Luftplasmaspritzen unter Aufschmelzen der Trägerschicht auf eine geringe Tiefe von zwischen etwa 10 µm und 300 µm mit der Funktionsschicht belegt und während dieses Beschichtens mit seiner unbelegten Seite über einen Kühlkasten gezogen wird, in welchem Kühlmedium flüssiger und/oder gasförmiger Art auf die unbelegte Oberfläche des Bandes geführt wird.
- 25 32) Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich gasförmiges Kühlmedium auf die frisch gebildete Funktionsschicht geführt wird.

PCT/DE89/00220









INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 89/00220

| | IFICATION OF SUBJECT MATTER (II several classifi | | |
|---|--|--|--|
| | to International Patent Classification (IPC) or to both Natio | | ." |
| In | at.Cl. 4 C 23 C 4/12, F 16 C 33/14 | | |
| (i. FIELD | S SEARCHED Minimum Document | atton Saarchad 7 | |
| Cleasificati | | Daseification Symbols | |
| | 1. | | |
| Int. | C1.4 C 23 C, F 16 C | | |
| | Occumentation Searched other the to the Extent that such Documents | nan Minimum Documentation are included in the Fields Searched ⁶ | <u> </u> |
| , | | | · |
| III. DOCI | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | | opnets, of the relevant passages 12 | Relevant to Claim No. 13 |
| A | US, A, 2998322 (F.R.STRATE) 29 A | ugust 1961 | |
| A | WO, A, 88/00251 (GLYCO-METALL-WE 14 January 1988 | RKE-DAELEN & LOOS GMBH) | · |
| A | FR, A, 1451074 (THE GLACIER METAL 1966 | L COMPANY) 26 August | |
| A | DE, B, 2615022 (AGEFKO KOHLENSÄU 1977 | RE- INDUSTRIE) 21 July | |
| · · | | | |
| | | | |
| - | 1 | N. | |
| | | | |
| | | * | |
| | | | |
| "A" do co "E" ea fill "L" do wh ch ch "O" do up" do | is categories of cited documents: 10 cument defining the general state of the art which is not residened to be of particular relevance riler document but published on or after the international ng date cument which may throw doubts on priority claim(s) or such is cited to establish the publication date of another ation or other special reason (as specified) cument referring to an oral disclosure, use, exhibition or next means. | "I" later document published after to priority date and not in conflicted to understand the principle invention. "X" document of particular relevant cannot be considered novel or involve an inventue step. "Y" document of particular relevant cannot be considered to involve document of particular relevant document is combined with one ments, such combination being in the art. "4" document member of the same of | or theory underlying the ce: the claimed invention cannot be considered to ce: the claimed invention an inventive stee when the or more other such documents to a person statled |
| | TIFICATION MACUAL Completion of the International Search | Date of Mailing of this international Se | arch Report |
| | 3 August 1989 (23.08.89) | 27 September 1989 | |
| | nal Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| | ean Patent Office | | • |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

DE 8900220 SA 27871

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 15/09/89

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | | | Publication date |
|---|------------------|-----------------------------------|--|--|
| US-A- 2998322 | | None | | |
| WO-A- 8800251 | 14-01-88 | DE-A- DE-A- EP-A- JP-T- | 3621184 3790333 0270670 1500763 | 07-01-88 25-08-88 15-06-88 16-03-89 |
| FR-A- 1451074 | | None | | |
| DE-B- 2615022 | 21-07-77 | AT-B- CH-A- FR-A,B GB-A- | 348300 617105 2347111 1513847 | 12-02-79 14-05-80 04-11-77 14-06-78 |

E For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00220

| 1 41 4 | CCICIVATIO | N DEC ANNEL DUNGECECENCYANOC (| -1 MissaldNewstern | | |
|-------------------------------|--|--|---|--|--|
| | | onalen Patentklassifikation (IPC) oder nach d | el mehreren Klassifikationssymbolen sind alle : | INZUGED EN) U | |
| • | | 4/12, F 16 C 33/14 | is inclorated Klassifika (IDI) of D day if C | | |
| Int. Ci 4. | . C 23 C | 4/12, F 16 C 33/14 | • | | |
| II. REC | HERCHIERT | E SACHGEBIETE | | • | |
| | | Recherchierte | Mindestprüfstoff ⁷ | | |
| Klassifik | ationssystem | | Klassifikationssymbole | | |
| Int. Cl.4 | | C 23 C, F 16 C | | | |
| | | | f gehörende Veröffentlichungen, soweit diese rten Sachgebiete fallen ⁸ | | |
| | | | | | |
| IIL EINS | CHLÄGIGE ' | VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ | | | |
| Art* | Kennzeich | nung der Veröffentlichung ¹¹ ,soweit erforder | ich unter Angabs der maßgeblichen Teile 12 | Betr. Anspruch Nr. 13 | |
| A | US, A | ., 2998322 (F.R. STRATE | E) 29. August 1961 | | |
| A | WO, A | WO, A, 88/00251 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS GMBH) 14. Januar 1988 | | | |
| A | FR, A | A, 1451074 (THE GLACIER METAL COMPANY) 26. August 1966 | | | |
| A | DE, B | , 2615022 (AGEFKO KOHI 1. Juli 1977 | ENSÄURE-INDUSTRIE) | | |
| | | | | | |
| | · . | | | | |
| 1 | | | | • | |
| | | | 4 . · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | |
| "A" Verö defin E" älten | iffentlichung, niert, aber nich es Dokument, | von angegebenen Veröffentlichungen 10; die den allgemeinen Stand der Technik ht als besonders bedeutsam anzusehen ist das jedoch erst am oder nach dem interna- aum veröffentlicht worden ist | "T" Spätere Veröffentlichung, die nach den meldedatum oder dem Prioritätsdatum v ist und mit der Anmeldung nicht kollidi Verständnis des der Erfindung zugrun oder der ihr zugrundellegendem Theories | reröffentlicht worden ert, sondern nur zum deliegenden Prinzips | |
| zweif fentli nami | felhaft erschef ichungsdatum ten Veröffentli | die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch nen zu lassen, oder durch die das Veröf- einer anderen im Recherchenbericht ge- chung belegt werden soll oder die aus einem en Grund angegeben ist (wie ausgeführt) | "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeute Erfindung kann nicht als neu oder auf kelt beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut | rung; die beanspruch- erfinderischer Tätig- | |
| 'O" Verö eine bezie | ffentlichung, (Benutzung, ei ht | die sich auf eine mündliche Offenbarung, ine Ausstellung oder endere Maßnahmen | te Erfindung kann nicht als auf erfinde ruhend betrachtet werden, wenn die V einer oder mehreren anderen Veröffentli gorie in Verbindung gebracht wird und | erischer Tätigkeit be- Veröffentlichung mit chungen dieser Kate- | |
| tum, : | sper usch den worden ist | die vor dem internetionalen Anmeldeda- n beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- | einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben | Patentfamilie ist | |
| | EINIGUNG | | | | |
| | des Abschluss August | es der Internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherch 2 7, 09, 89 | enberichts | |
| | tionale Recher | | Unterschrift det bevollmächtigten Bedienster | | |
| | _ | | | | |
| | Eu | ropäisches Patentamt | 1 // . 🗘 • • • | L ROSSI | |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8900220 SA 27871

In diesem Anbang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15/09/89 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | | | Datum der Veröffentlichung | |
|--|-------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| US-A- 2998322 | | Keine | , | ; ; | |
| WO-A- 8800251 | 14-01-88 | DE-A- DE-A- EP-A- JP-T- | 3621184 3790333 0270670 1500763 | 07-01-88 25-08-88 15-06-88 16-03-89 | |
| FR-A- 1451074 | | Keine | | | |
| DE-B- 2615022 | 21-07-77 | AT-B- CH-A- FR-A, B GB-A- | 348300 617105 2347111 1513847 | 12-02-79 14-05-80 04-11-77 14-06-78 | |